

ПРОИЗВОДСТВО ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩИХ СУСПЕНЗИЙ И КОНЦЕНТРАТОВ КАСКАДНОЙ ЭКСФОЛИАЦИЕЙ ГРАФИТА

Р. А. Аль-Джарах¹, А. М. Аль-Машхадани¹, В. Мансур¹,
С. С. Альдавуд¹, А. А. Осипов², В. Ф. Першин¹

*Кафедра «Техника и технологии производства нанопродуктов»,
pershin.home@mail.ru; ФГБОУ ВО «ТГТУ»(1), Тамбов, Россия;
АО «ЗАВКОМ» (2), Тамбов, Россия*

Ключевые слова: вермикулит; графит; дозирование порошка; малослойный графен; механоактивация графита; модифицированный бетон; сдвиговая эксфолиация.

Аннотация: Рассмотрены различные технологии и оборудование производства графеносодержащих суспензий жидкофазной эксфолиацией графита. Показана перспективность использования жидкофазной сдвиговой эксфолиации графита в непрерывном режиме. С учетом проанализированных недостатков существующих технологий, представлена технология производства графеносодержащих суспензий и концентратов каскадной эксфолиацией графита и устройства для ее осуществления. Предложены новые способ двухстадийного дозирования порошка графита; конструкция стержневой барабанной мельницы для механоактивации графита; роторный аппарат с составными подвижными лопастями, обеспечивающими увеличение касательных усилий, действующих на частицы графита в процессе эксфолиации. Исследована кинетика процесса эксфолиации. Проведены экспериментальные исследования по модифицированию бетона графеном и доказано увеличение прочности на сжатие не менее 33 %.

Введение

Промышленное производство графена и его производных можно разделить на две большие группы: производство однослойного графена для малотоннажного применения (в оптике, медицине, электронике); графеновых пластин (мало- и многослойных) для крупнотоннажного производства (строительных, полимерных и смазочных материалов). Для первой группы разработано несколько способов получения графена, которые включают микромеханическое расщепление, топологический рост на металлической и неметаллической подложках. Для второй – наиболее перспективным многие исследователи считают жидкофазную эксфолиацию графита, в результате чего получают суспензию, содержащую графеновые пластины разной толщины и размеров [1, 2]. Возможность производить графен и другие двумерные (2D) слоистые кристаллы в жидкой фазе делает их перспективными материалами для постоянно расширяющейся области применения в качестве композитных материалов, датчиков, накопителей и преобразователей энергии, а также гибкой (опто) электроники [3 – 8]. Для использования двумерных наноматериалов в таких приложениях необходимы недорогие и надежные промышленные технологии производства данных материалов с определенными размерами и контролируемыми реологическими и морфологическими свойствами [9]. В связи с этим жидкофазное отшелушивание стало важным производст-

венным методом, дающим доступ к целому ряду наноструктур в больших количествах [8, 10, 11]. Таким образом, совершенствование получения графеновых пластин жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита является актуальной задачей.

Технологии и оборудование жидкофазной эксфолиации графита

Один из первых вариантов получения графеносодержащей суспензии сдвиговой эксфолиацией графита, имеющий перспективы промышленного масштабирования, предложен в [12]. В работе экспериментально доказано, что для производства графена можно использовать проточный реактор Тейлора–Куэтта. Реактор состоял из двух соосных цилиндров (длина 260 мм) со сплошным внутренним цилиндром (диаметр 52 мм) и полым внешним цилиндром (внутренний диаметр 57 мм). Смесительный сосуд имел емкость 200 мл и был подключен к циркуляционной охлаждающей системе для предотвращения нагрева растворителя. Графитовые порошки и стабилизирующие растворители вводились в зазор (2,5 мм) между двумя цилиндрами реактора. Скорость вращения внутреннего цилиндра изменялась в диапазоне 500...3 000 об/мин, время обработки – 10...120 мин. Отслоение графита происходило при вращении внутреннего цилиндра на контролируемой скорости в течение 60 мин. Основной недостаток данной технологии заключается в низкой концентрации графеновых структур в суспензии (0,15 мг/мл).

Известны способ и устройство для получения графеносодержащей суспензии сдвиговой эксфолиацией частиц графита в жидкости, которое содержит цилиндрический статор с отверстиями, ротор с радиальными лопастями и привод вращения ротора [1]. В работе использовались смесители с диаметрами 12, 16, 32 и 110 мм. Зазор между статором и лопастями ротора был менее 0,1 мм. Скорость вращения ротора изменялась в диапазоне 3 000...10 000 об/мин и выбиралась в зависимости от диаметра ротора из условия, что скорость сдвига должна быть больше, чем 10^4 с^{-1} . При использовании миксера с диаметром ротора 32 мм, скоростью вращения 4 500 об/мин, концентрации графита в исходной суспензии 50 мг/мл, объемом суспензии 4,5 л время обработки составляло 20 минут. Обработанную суспензию центрифугировали и определяли качество готового продукта. Результаты исследований показали, что жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита можно получать графеновые пластины, в том числе и однослойные, с хорошим качеством. Реализован переход на опытно-промышленную установку с диаметром ротора 110 мм. Анализ полученных результатов показал, что данная установка может производить суспензию с концентрацией малослойного графена 0,07 мг/мл. Производительность установки составила 5,3 г/ч. Проведены расчеты и установлено, что 33 такие установки с общим объемом обрабатываемой суспензии 10 м^3 могут производить 100 г/ч. Недостаток данной технологии заключается в том, что в процессе эксплуатации лопасти ротора истираются, зазор между ними и статором становится более 0,1 мм и процесс эксфолиации графита полностью прекращается.

В роторном аппарате с подвижными лопастями сдвиговые усилия на эксфолируемые частицы передаются непосредственно от лопасти [13]. Аппарат состоит из статора, ротора с приводом вращения и подвижными лопастями в виде прямоугольных пластин с фасками под углом до 45° . Статор имеет крышку. Устройство работает следующим образом. Исходную суспензию графита в жидкости заливают в емкость, устанавливают устройство и включают привод. При вращении ротора, лопасти, под действием центробежных сил прижимаются к внутренней поверхности статора и скользят по ней без зазора. Суспензия, находящаяся в зонах между статором, ротором и лопастями, вращается вместе с ротором. На частицы графита, находящиеся в суспензии, действуют центробежные силы, и они прижимаются к внутренней поверхности статора. В результате этого их окружные скорости уменьшаются, и они попадают в зону контакта лопастей ротора с внутренней поверхностью статора. В верхней части статора суспензия

выбрасывается через отверстия, в результате чего образуется разряженное состояние, которое способствует всасыванию суспензии через нижний и верхний торцы статора. Таким образом, устройство работает как насос, всасывая суспензию через нижний торец статора и выбрасывая обработанную суспензию через отверстия, расположенные в верхней части статора. Несмотря на то что интенсивность процесса эксфолиации увеличилась примерно в 1,5 раза, отклонения концентраций графеновых пластин в суспензии от их средних значений практически не уменьшились. Это можно объяснить тем, что попадание частиц в зону эксфолиации, как и в прототипе, носит случайный характер.

Для устранения данного недостатка разработаны способ получения графеносодержащих суспензий и устройство для его реализации в непрерывном режиме [14]. В данном случае в статоре роторного аппарата только два отверстия, для подачи и отвода суспензии. Ротор установлен в двух подшипниковых опорах, что позволило увеличить его длину a , следовательно, и длину пути частиц в зоне эксфолиации. Результаты экспериментальных исследований показали, что в данном случае отклонения концентраций графеновых пластин от их средних значений уменьшилось с 10 – 15 до 3 – 5 %. Это можно объяснить тем, что весь объем обрабатываемой суспензии в обязательном порядке проходит через роторный аппарат. Кроме этого, данная схема обработки суспензии позволяет регулировать время пребывания суспензии в аппарате, за счет изменения объемной производительности насосом на входе в первый роторный аппарат и вентилем на выходе из последнего роторного аппарата. Недостаток данного способа заключается в том, что усилие прижатия подвижных лопастей к внутренней поверхности статора одинаково для всех роторных аппаратов, работающих в каскаде. Экспериментальные исследования формы частиц графита показали, что они в трех взаимно перпендикулярных сечениях имеют форму, близкую к эллиптической, и отслаиваются в первую очередь самые крайние частицы, имеющие малую площадь. Это можно объяснить тем, что суммарная сила Ван-дер-Ваальса, связывающая частицы меньшей площади, меньше суммарной силы, связывающей частицы с большей площадью. Учитывая данный факт, целесообразно при переходе от одного роторного аппарата к следующему, увеличивать силу прижатия лопасти к внутренней поверхности статора и, следовательно, увеличивать сдвигающую силу, действующую на частицу графита.

Разработан способ получения графеносодержащей суспензии эксфолиацией графита, включающий приготовление смеси кристаллического графита с жидкостью с концентрацией графита 10 – 20 масс.% в емкости для исходной суспензии, Эксфолиацию графита осуществляют последовательно в нескольких роторных аппаратах с подвижными лопастями, а исходную суспензию в первый роторный аппарат подают насосом с фиксированным расходом, отличающийся тем, что в каждом следующем роторном аппарате усилие, с которым подвижная лопасть прижимается к внутренней поверхности статора, на 10 – 20 % больше, чем в предыдущем. Универсальная схема производства графеносодержащих суспензий и концентратов представлена на рис. 1. Данная схема может быть использована для непрерывного производства суспензий и концентратов, содержащих нанопластины слоистых кристаллов, таких как графит, дисульфид молебдена, нитрид бора и другие, на разных жидких основах: воде; отвердителе эпоксидной смолы, органических и синтетических маслах. Данная технология реализуется следующим образом. Порошок кристаллического графита весовым дозатором 1 непрерывно подается в стержневую барабанную мельницу 2. Одновременно в мельницу подается либо чистая жидкостная основа дозатором 3, либо осветленная суспензия с фильтра 9. Массовая концентрация графита 10 – 20 %. В стержневой мельнице графит подвергается механической активации и частичной эксфолиации, то есть расслоению частиц.

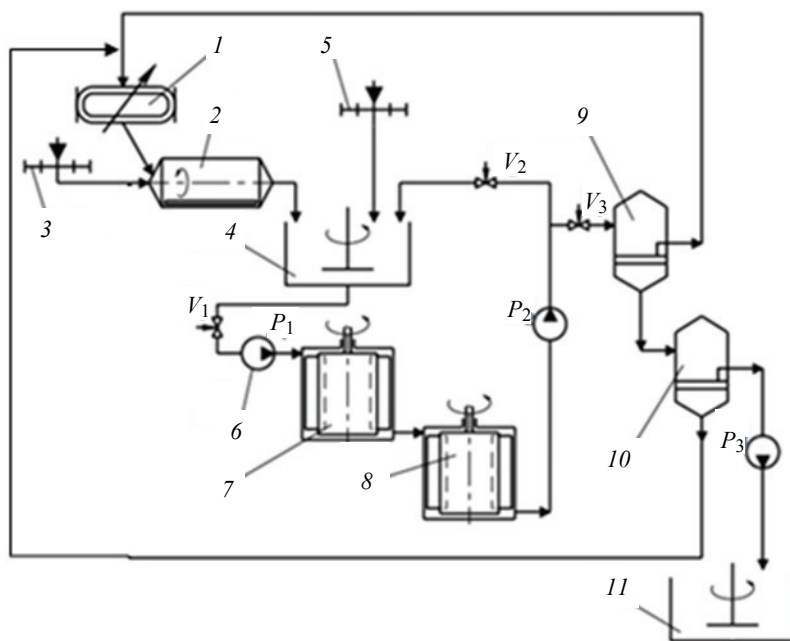


Рис. 1. Схема производства суспензий и концентратов, содержащих нанопластины слоистых кристаллов:

1, 3 – дозаторы жидкости и порошка слоистых кристаллов соответственно; 2 – стержневая барабанная мельница; 4 – емкость с мешалкой; 5 – дополнительный дозатор порошка слоистых кристаллов; 6 – насос; 7, 8 – соответственно первый и заключительный роторные аппараты; 9, 10 – фильтры грубой и тонкой очистки соответственно; 11 – емкость готовой продукции; V – вентили; P – насосы

После мельницы все частицы имеют хотя бы один из размеров менее 100 нм. Из мельницы смесь поступает в емкость 4, куда, по мере необходимости, подаются дополнительным дозатором 5 порошок и либо чистая жидкость, либо осветленная суспензия с фильтра 9. Из емкости 4 насосом 6 суспензия подается в первый роторный аппарат (эксфолиатор) 7, из которого она поступает в эксфолиатор 8 и т.д. Для организации непрерывного производства в промышленной технологической схеме может использоваться более 10 эксфолиаторов (на рис. 1 эти эксфолиаторы условно не показаны). После каскада эксфолиаторов насосом P_2 суспензия, если она окончательно не обработана (мало эксфолиаторов), подается в емкость 4, и обработка продолжается. Если концентрация нанопластин в суспензии достаточно высокая, она поступает на фильтр грубой очистки. Осветленная суспензия подается в фильтр тонкой очистки 10, а осадок – в стержневую мельницу через дозатор 1. Из фильтра 10 осветленная суспензия поступает через дозатор 1 в стержневую мельницу 2, а осадок представляет собой готовый концентрат нанопластин слоистых кристаллов. Если в качестве готового продукта необходима суспензия, содержащая нанопластины слоистых кристаллов, то фильтр тонкой очистки 10 исключается из технологической схемы.

Весовое непрерывное дозирование исходного порошка

От точности дозирования порошка во многом зависит качество механоактивации в стержневой барабанной мельнице. В работе [15] использовался дозатор, реализующий двухстадийную технологию дозирования [16]: на первой стадии формировались отдельные порции с определенной массой ΔM , которые через промежутки времени ΔT последовательно подавались в устройство для их преобразования

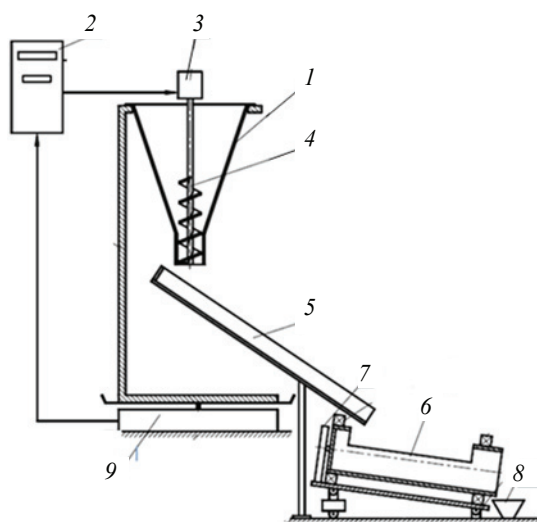


Рис. 2. Схема непрерывного весового дозирования порошков:

1 – бункер; 2 – блок управления; 3 – привод шнека; 4 – шнек; 5 – узел загрузки; 6 – лоток; 7 – вибратор; 8 – узел выгрузки; 9 – весоизмерительное устройство

в непрерывный поток. Заданная весовая производительность дозатора Q связана с ΔM и ΔT следующим соотношением:

$$Q = \Delta M / \Delta T. \quad (1)$$

Данная технология не позволяет обеспечить высокую точность дозирования, поскольку при формировании отдельных порций их вес определяется во время движения материала и динамические нагрузки отрицательно влияют на весоизмерительное устройство [17]. Схема дозатора, который используется в настоящем исследовании, показана на рис. 2.

Дозирование осуществляется в следующей последовательности. Отдельные порции порошка из бункера 1 по команде блока управления 2 на привод 3, за счет вращения шнека 4, подаются в узел загрузки 5 и затем поступают в лоток 6, который совершает круговые колебания вибратором 7. За счет вибрации отдельные порции соединяются между собой и образуют непрерывный поток. Для формирования отдельной порции привод 3 включают на отрезок времени, который рассчитывается блоком управления 2 с учетом заданной производительности, насыпной плотности порошка, производительности шнека 4. Принципиальное отличие предложенного способа дозирования заключается в том, что взвешивание порции порошка проводится после формирования порции, то есть когда материал находится в состоянии покоя. Обеспечение заданной весовой производительности дозатора обеспечивается за счет того, что отрезок времени ΔT между подачей соседних порций рассчитывается из условия

$$\Delta T = Q / \Delta M.$$

Результаты экспериментальных исследований показали, что новая идеология весового дозирования позволила уменьшить погрешности дозирования, по сравнению с прототипом, в 6 раз (с 0,6 до 0,1 %).

Механоактивация частиц исходного порошка в стержневой барабанной мельнице

В работе [15] использовалась мельница, изготовленная в соответствии с патентом РФ [18]. Результаты экспериментальных исследований показали, что для качественной механоактивации частиц необходима большая длина барабана.

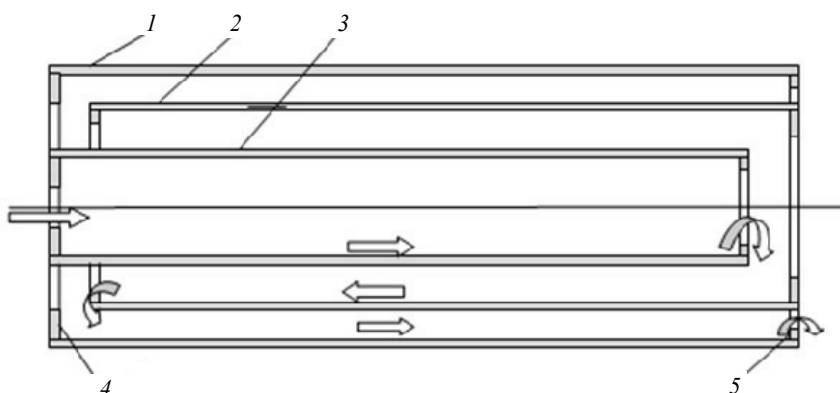


Рис. 3. Схема стержневой барабанной мельницы:

1 – основной барабан; 2, 3 – дополнительные обечайки; 4, 5 – соответственно кольца на входе в барабан и выходе

В настоящей работе мельница снабжена четырьмя дополнительными обечайками, расположенными внутри основного барабана соосно с ним. На рисунке 3 показана схема стержневой барабанной мельницы с дополнительными обечайками (2 шт.).

Порошок и жидкость подаются дозаторами 1 и 3 в обечайку с самым малым диаметром. Смесь движется вдоль оси вращения, в конце обечайки переходит в следующий барабан и начинает движение в противоположном направлении. Далее переходы смеси из одной обечайки в другую продолжают. В конечном итоге механоактивированные частицы в смеси с жидкостью выгружаются из мельницы и попадают в емкость 4. В каждой обечайке размещены стержни, соединенные между собой гибкими связями. Добавление четырех обечайек позволило уменьшить длину барабана в три раза, при обеспечении требуемой степени механоактивации графита.

Модернизация роторного аппарата

Конструктивно предложенный выше способ реализован на роторном аппарате, подвижные лопасти которого состоят из двух частей [19]. На рисунке 4 показано поперечное сечение роторного аппарата непрерывного принципа действия с составными лопастями.

Лопасть состоит из основания 3 и наконечника 4. Основание расположено в радиальном пазе ротора 2 и может достаточно свободно перемещаться вдоль его радиуса. Наконечник 4 расположен в пазе основания 3 и зафиксирован от перемещения в осевом направлении роторного аппарата. При вращении ротора наконечник 4 прижимается к внутренней поверхности статора 1 нормальной силой F_N , создаваемой центробежными силами, которые действуют на подвижные лопасти и равны

$$F_N = m\omega^2 R, \quad (1)$$

где m – суммарная масса лопасти, кг; ω – скорость вращения ротора, с^{-1} ; R – расстояние от оси вращения ротора до центра тяжести подвижной лопасти, м.

Поскольку лопасть состоит из двух частей, можно определить нормальное усилие F_N

$$F_N = m_1\omega^2 R_1 + m_2\omega^2 R_2 = \omega^2(\gamma_1 V_1 R_1 + \gamma_2 V_2 R_2), \quad (2)$$

где γ_1, γ_2 – плотности материала основания и наконечника соответственно, кг/м^3 ; V_1, V_2 – объемы основания и наконечника соответственно, м^3 ; R_1, R_2 – расстояния от центров тяжести до оси вращения ротора основания и наконечника соответственно, м.

Основание изготавливают из металла, а наконечник – из антифрикционного материала, например из фторопласта. Проведены сравнения условий в зоне контакта для прототипа и предлагаемого устройства. Устройство-прототип [14] имеет статор с внутренним диаметром 42 мм и скорость вращения 2100 с^{-1} . Подвижные лопасти толщиной 2 мм и радиальным размером 10 мм выполнены из фторопласта. Осевой размер лопасти не имеет значения, поскольку сравниваются нормальные напряжения, то есть учитывается сила, приходящаяся на единицу длины лопасти. Удельный вес (плотность) фторопласта порядка 2 г/см^3 . Масса лопасти с осевой длиной 10 мм равна $m = 0,4 \text{ г}$; нормальная сила F_N , действующая на лопасть, – 4,3 Н. При выполнении лопасти из двух частей, основание толщиной 4 мм и радиальным размером 8 мм изготовлено из стали. Наконечник толщиной 2 мм и радиальным размером 6 мм выполнен из фторопласта. Общая масса лопасти равна $m = 1,8 \text{ г}$; нормальная сила $F_N = 20 \text{ Н}$. Таким образом, при прочих равных условиях, составная лопасть прижимается к внутренней поверхности статора силой в 4,6 раза большей, чем лопасть, выполненная согласно прототипа. Это означает, что можно уменьшить скорость вращения ротора в 2,1 раза, а сила прижатия лопасти к внутренней поверхности статора будет равна силе прижатия в устройстве-прототипе при скорости вращения в 2,1 раза больше, чем в предлагаемом устройстве. Еще больший положительный эффект будет достигнут, если часть подвижной лопасти 3 выполнить из вольфрама с удельной плотностью 19,3.

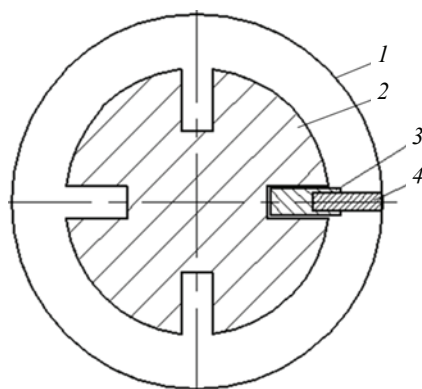


Рис. 4. Схема составной лопасти:
1 – статор; 2 – ротор; 3 – основание лопасти; 4 – наконечник

Экспериментальные исследования процесса эксфолиации графита

Экспериментальное сравнение предлагаемого способа с прототипом осуществлялось следующим образом. Исходную суспензию, содержащую 15 % графитового порошка, эксфолиировали в течение 50 мин в замкнутом цикле. Каждые 10 мин из суспензии отбирали пробы и после центрифугирования в течение 45 мин при частоте вращения ротора 500 об/мин, определяли концентрацию графеновых пластин C в фугате. При использовании прототипа [14] всю эксфолиацию проводили с лопастями из фторопласта. При использовании предлагаемой конструкции каждые 10 мин меняли лопасти, обеспечивая увеличение ее прижатия к внутренней поверхности статора на 20 %.

На графиках рис. 5 видно, что при увеличении в процессе эксфолиации сдвигающей силы, действующей на частицы графита, за счет использования составных подвижных лопастей, увеличивается концентрация графеновых структур в суспензии. При использовании прототипа предельная концентрация графеновых структур достигается за более длительное время 70 – 80 минут.

На основании графиков можно сделать вывод о том, что при увеличении сдвигающих сил, действующих на частицы графита, большее число частиц участвует в процессе эксфолиации (см. рис. 5).

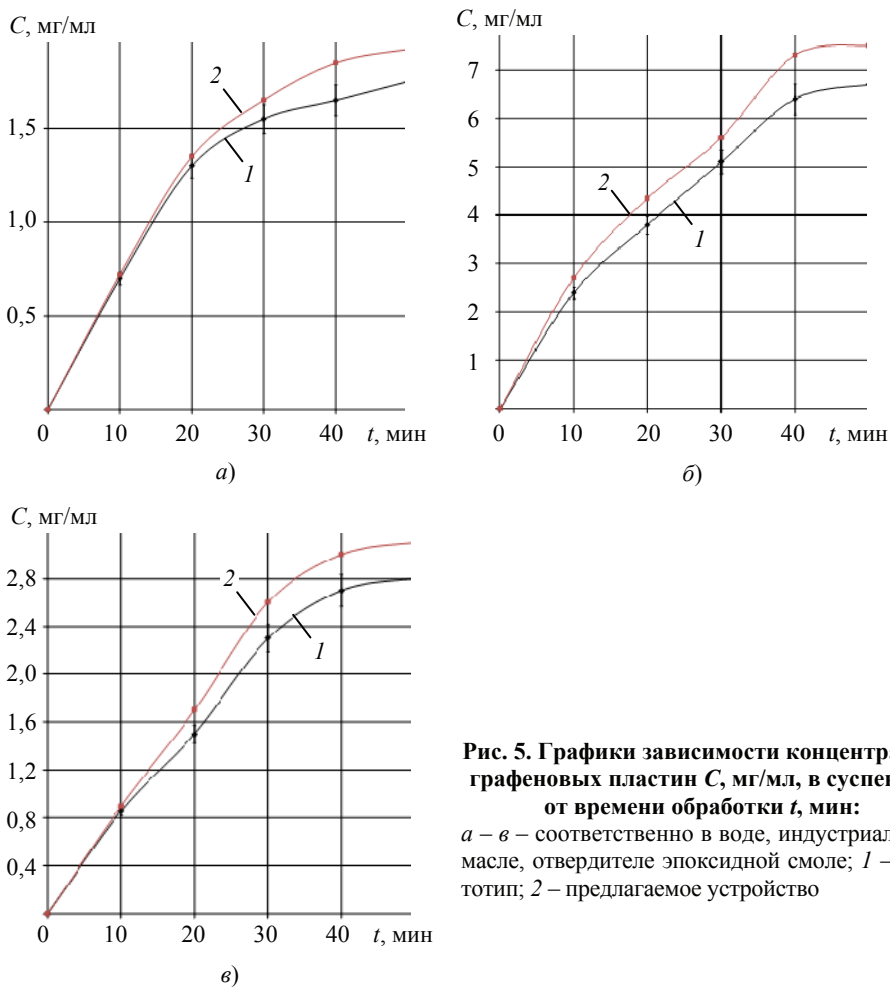


Рис. 5. Графики зависимости концентрации графеновых пластин C , мг/мл, в суспензии от времени обработки t , мин:
a – в – соответственно в воде, индустриальном масле, отвердителе эпоксидной смоле; 1 – прототип; 2 – предлагаемое устройство

Использование графеносодержащих суспензий для модифицирования бетона

Бетон является наиболее широко используемым строительным материалом, по востребованности он уступает только воде. Таким образом, цемент – ключевой компонент бетона – формирует большую часть антропогенной среды, но вместе с тем он оставляет огромный «углеродный след». В 2016 году общемировая эмиссия CO_2 , обусловленная производством цемента, составила около 2,2 млрд т или 8 % всех выбросов CO_2 [20].

Одним из наиболее перспективных и многотоннажных вариантов использования графеносодержащих водных суспензий является модифицирование бетона с целью повышения его эксплуатационных характеристик, в первую очередь прочности и водонепроницаемости.

Как и в работе [21], подготавливали бетонные балочки $40 \times 40 \times 160$ мм стандартного бетона и бетона, модифицированного наноматериалами. Испытания на прочность проводили после 7, 14 и 28 суток. Результаты испытаний на сжатие и изгиб представлены на рис. 6. Из диаграмм видно, что максимальная прочность достигается при модифицировании «Таунит-24», однако следует отдать предпочтение модифицированию графеном, поскольку технология производства графеносодержащих суспензий экологически чище и требует значительно меньших затрат электроэнергии.

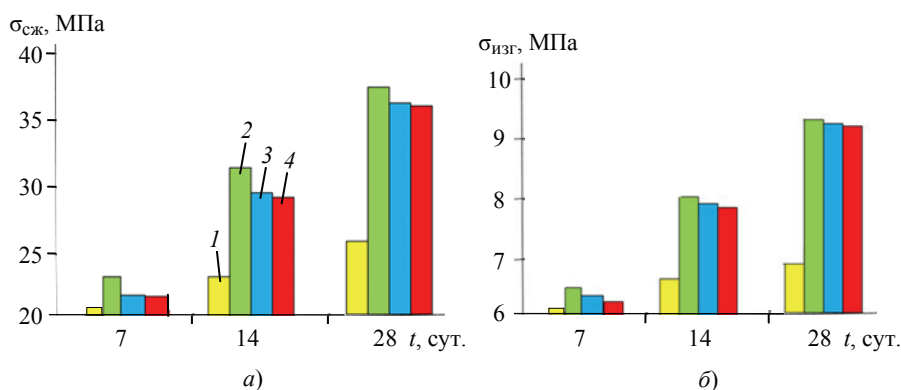


Рис. 6. Изменение прочности бетона на сжатие (а) и изгиб (б) от времени отверждения: 1 – контрольный; 2 – 4 – модифицированные соответственно «Таунит-24», нанопластинами графита со средней длиной 1 и 0,4 мкм

Важно отметить, что за счет уменьшения длины графеновых пластин в 2,5 раза (с 1 до 0,4 мкм) и числа слоев с 6 до 3 удалось сократить расход графена также в 2,5 раза, при обеспечении той же прочности.

Проведены испытания бетона на водонепроницаемость по мокрому пятну [22]. За счет модифицирования графеном водонепроницаемость, по сравнению с контрольным образцом, увеличилась почти в 3 раза.

Проведены эксперименты по модифицированию легкого бетона нанопластинами вермикулита и графена. Контрольные образцы приготовлены по технологии, представленной в работе [23]. На рисунке 7 показаны результаты испытания образцов (кубы 150×150×150 мм) на сжатие. Из гистограмм видно, что максимальная прочность на сжатие достигается при одновременном модифицировании легкого бетона нанопластинами вермикулита и графена (48 % по сравнению с контрольным образцом). Модифицирование нанопластинами вермикулита увеличивает прочность на 10 %, графена на 28 %.

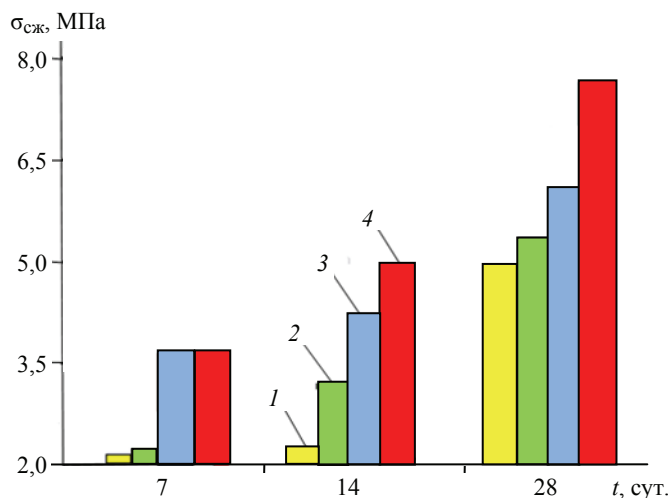


Рис. 7. Изменение прочности на сжатие от времени отверждения: 1 – контрольный образец; 2 – цемент + вермикулит; 3 – цемент + вермикулит + нанопластины графита; 4 – цемент + вермикулит + нанопластины графита + нанопластины вермикулита

Поскольку суммарное увеличение прочности при модифицировании нанопластинами вермикулита и графена (38 %) меньше, чем при одновременном модифицировании ими, есть основания говорить о синергетическом эффекте.

Таким образом, экспериментально доказана эффективность и целесообразность модифицирования обычных и легких бетонов водными суспензиями графеновых пластин. Важно отметить, что при эксфолиации графита в качестве поверхностно-активных веществ использовались пластификаторы, входящие в рецептуру бетонов.

Выводы и перспективы

Разработана достаточно простая и легко масштабируемая технология получения графеносодержащих суспензий. Экспериментально доказана эффективность модифицирования бетонов графеновыми пластинами, в частности при концентрации 0,02 г/кг прочность бетона увеличена на 33 %, а прочность легкого бетона повышена на 48 %.

В дальнейшем целесообразно продолжить поиск новых комбинаций наноматериалов на основе графена, дающих синергетический эффект при модифицировании конструкционных и функциональных материалов.

Список литературы

1. Scalable Production of Large Quantities of Defect-Free Few-Layer Graphene by Shear Exfoliation in Liquids / K. R. Paton, E. Varrla, C. Backes [et al.] // *Nature Materials*. – 2014. – Vol. 13. – P. 624 – 630.
2. Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene–Concrete Composites for Multifunctional Applications / D. Dimov, I. Amit, O. Gorrie [et al.] // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28. – P. 1705183 (1 – 12). doi:10.1002/adfm.201705183
3. Zhang, H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials / H. Zhang // *ACS Nano*. – 2015. – Vol. 9, No. 10. – P. 9451 – 9469. doi: 10.1021/acsnano.5b05040
4. Yi, M. A Review on Mechanical Exfoliation for the Scalable Production of Graphene / M. Yi, Z. Shen // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2015. – Vol. 3. – P. 11700 – 11715. doi: 10.1039/C5TA00252D
5. Emerging Device Applications for Semiconducting Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides / D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon [et al.] // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8, No. 2. – P. 1102 – 1120. doi: 10.1021/nn500064s
6. Liquid Exfoliation of Layered Materials / V. Nicolosi, M. Chhowalla, M. G. Kanatzidis [et al.] // *Science*. – 2013. – Vol. 340, Issue 6139. – P. 1226419-1 – 1226419-18. doi: 10.1126/science.1226419
7. Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene / S. Z. Butler, Sh. M. Hollen, L. Cao [et al.] // *ACS Nano*. – 2013. – Vol. 7, No. 4. – P. 2898 – 2926. doi: 10.1021/nn400280c
8. 2D-Crystals-Based Functional Inks / F. Bonaccorso, A. Bartolotta, J. N. Coleman, C. Backes // *Advanced Materials*. – 2016. – Vol. 28, No. 29. – P. 6136 – 6166. doi: 10.1002/adma.201506410
9. Torrioni, F. Electrifying Inks with 2D Materials / F. Torrioni, J. N. Coleman // *Nature Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 9. – P. 738–739. doi: 10.1038/nnano.2014.218
10. Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials / J. N. Coleman, M. Lotya, A. Gallaghe [et al.] // *Science*. – 2011. – Vol. 331, No. 6017. – P. 568 – 571. doi: 10.1126/science.1194975
11. Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions / R. J. Smith, P. J. King, M. Lotya [et al.] // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23, No. 34. – P. 3944 – 3948. doi: 10.1002/adma.201102584

12. High Shear-Induced Exfoliation of Graphite Into High Quality Graphene by Taylor-Couette Flow / Tuan Sang Tran, Seung Jun Park, Sung Sic Yoo [et al.] // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – P. 12003 – 12008. doi: 10.1039/c5ra22273g
13. Пат. 2720684 Российская Федерация, МПК C01B 32/186, B82Y 40/00, B02C 19/20. Способ получения графеносодержащих суспензий и устройство для его реализации / В. Ф. Першин, К. А. Х. Аль-Шиблави, А. М. Р. Аль-Машхадани, В. Н. Артемов, А. М. Воробьев, А. А. Киселев, Д. Д. Мелехин, Н. Р. Меметов, А. А. Осипов, А. А. Пасько, А. Г. Ткачев ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет». – № 2019101764 ; заявл. 13.03.2019; опубл. 12.05.2020, Бюл. № 14. – 13 с.
14. Пат. 2737925 Российская Федерация, МПК C01B 32/186, B82Y 40/00. Способ получения графеносодержащих суспензий эксфолиацией графита и устройство для его реализации / В. Ф. Першин, Р. А. Аль-Джахар, В. Мансур, А. А. Баранов, А. М. Воробьев, Д. Д. Мелехин, Н. Р. Меметов, А. А. Осипов, А. А. Пасько, А. Г. Ткачев ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет». – № 2019141021 ; заявл. 12.12.2019 ; опубл. 04.12.2020, Бюл. № 34. – 14 с.
15. Continuous and Semi-Continuous Industrial Production of Lubricants Modified with Graphene Nanostructures / Z. Alhilo, W. Mansour, V. Pershin, A. Pasko // II International Scientific and Practical Conference: Materials Science, Engineering and Energy: Problems and Prospects of Development (MSEE 2020), 20–21 November 2020, Barnaul. – IOP Publishing Ltd, 2021. – Vol. 1100. – P. 012027. doi: 10.1088/1757-899X/1100/1/012027
16. Пат. 2138783 Российская Федерация, МПК G01F 11/00. Способ непрерывного дозирования сыпучих материалов / В. Ф. Першин, С. В. Барышникова ; заявитель и патентообладатель Тамбовский государственный технический университет. – № 98110906/28 ; заявл. 04.06.1998 ; опубл. 27.09.1999, Бюл. № 27.
17. Пат. 2691786 Российская Федерация, МПК G01F 11/00. Способ непрерывного весового дозирования сыпучего материала и устройство для его осуществления / В. Ф. Першин, Т. Х. К. Алсайяд, А. Г. Ткачев, А. А. Баранов, А. А. Осипов ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет». – № 2018128803 ; заявл. 31.10.2018 ; опубл. 18.06.2019, Бюл. № 17. – 12 с.
18. Пат. 2670495 Российская Федерация, МПК B02C 17/10. Стержневая барабанная мельница / В. Ф. Першин, Г. Б. Жумагалиева, Н. Р. Меметов, А. А. Пасько, А. Г. Ткачев ; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет». – № 2017145694 ; заявл. 26.12.2017 ; опубл. 23.10.2018, Бюл. № 30. – 6 с.
19. Аль-Джарах, Р. А. Производство графеносодержащих суспензий жидкофазной сдвиговой эксфолиацией графита / Р. А. Аль-Джарах, В. Ф. Першин, А. А. Осипов // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2021. – Т. 27, № 3. – С. 476 – 485. doi: 10.17277/vestnik.2021.03.pp.476-485
20. Rodgers, L. Climate Change: The Massive CO₂ Emitter you May Not Know About. – Текст : электронный / L. Rodgers // BBC News. – URL : <https://www.bbc.com/news/science-environment-46455844> (дата обращения: 10.03.2020).
21. Improving Functional and Environmental Performance of Portland Cement-Based Materials by Graphene Nanostructures / V. Pershin, A. Mashhadani, D. Melekhin, A. Osipov // MATEC Web of Conferences. – 2020. – Vol. 315. – P. 06006. <https://doi.org/10.1051/matecconf/202031506006>
22. ГОСТ 12730.5–2018 Бетоны. Методы определения водонепроницаемости. – Взамен ГОСТ 12730.5-84 ; введ. 2019-09-01. – М. : Стандартинформ, 2019. – 19 с.
23. An Experimental Investigation on Light-Weight Concrete Blocks using Vermiculite / K. N. Kumar, D. S. Vijayan, R. Divahar [et al.] // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Vol. 22, Part 3. – P. 987 – 991. doi: 10.1016/j.matpr.2019.11.237

Production of Graphene-Containing Suspensions and Concentrates by Cascade Exfoliation of Graphite

R. A. Al-Jarah¹, A. M. Al-Mashkhadani¹, V. Mansur¹,
S. S. Aldavud¹, A.A. Osipov², V. F. Pershin¹

*Department of Engineering and Technology of Nanoproduction,
pershin.home@mail.ru; TSTU (1), Tambov, Russia;
ZAVKOM JSC (2), Tambov, Russia*

Keywords: graphite; fewlayer graphene; shear exfoliation; powder feeding; mechanical activation of graphite; vermiculite; modified concret.

Abstract: Various technologies and equipment for the production of graphene-containing suspensions by liquid-phase exfoliation of graphite are considered. The prospects of using liquid-phase graphite shear exfoliation in a continuous mode are shown. Taking into account the analyzed shortcomings of existing technologies, a technology for the production of graphene-containing suspensions and concentrates by cascade exfoliation of graphite and a device for its implementation are proposed. In particular, the following are proposed: a new method for two-stage dosing of graphite powder; new design of rod drum mill for mechanical activation of graphite; a new design of the rotary apparatus with compound movable blades, providing an increase in shear forces acting on graphite particles in the process of exfoliation. The kinetics of the exfoliation process has been studied. Experimental studies on the modification of concrete with graphene have been carried out and an increase in compressive strength of at least 33% has been proven.

References

1. Paton K.R., Varrla E., Backes C. [et al.] Scalable Production of Large Quantities of Defect-Free Few-Layer Graphene by Shear Exfoliation in Liquids, *Nature Materials*, 2014, vol. 13, pp. 624-630.
2. Dimov D., Amit I., Gorrie O. Ultrahigh Performance Nanoengineered Graphene-Concrete Composites for Multifunctional Applications, *Advanced Functional Materials*, 2018, vol. 28, p. 1705183 (1 - 12), doi:10.1002/adfm.201705183
3. Zhang H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials, *ACS Nano*, 2015, vol. 9, no. 10, pp. 9451-9469, doi: 10.1021/acsnano.5b05040
4. Yi M., Shen Z. A Review on Mechanical Exfoliation for the Scalable Production of Grapheme, *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, Vol. 3, pp. 11700-11715, doi: 10.1039/C5TA00252D
5. Jariwala D., Sangwan V.K., Lauhon L.J., Marks T.J., Hersam M.C. Emerging Device Applications for Semiconducting Two Dimensional Transition Metal Dichalcogenides, *ACS Nano*, 2014, vol. 8, no. 2, pp. 1102-1120, doi: 10.1021/nn500064s
6. Nicolosi V., Chhowalla M., Kanatzidis M.G., Strano M. S., Coleman J. N. Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science*, 2013, vol. 340, issue 6139, pp. 1226419-1-1226419-18, doi: 10.1126/science.1226419
7. Butler S.Z., Hollen Sh.M., Cao L. [et al.] Progress, Challenges, and Opportunities in Two-Dimensional Materials Beyond Graphene, *ACS Nano*, 2013, vol. 7, no. 4, pp. 2898-2926, doi: 10.1021/nn400280c
8. Bonaccorso F., Bartolotta A., Coleman J.N., Backes C. 2D-Crystals-Based Functional Inks, *Advanced Materials*, 2016, vol. 28, no. 29, pp. 6136-6166, doi: 10.1002/adma.201506410
9. Torrisi F., Coleman J.N. Electrifying Inks with 2D Materials, *Nature Nanotechnology*, 2014, vol. 9, pp. 738-739, doi: 10.1038/nnano.2014.218

10. Coleman J.N., Lotya M., Gallaghe A. [et al.] Two-Dimensional Nanosheets Produced by Liquid Exfoliation of Layered Materials, *Science*, 2011, vol. 331, no. 6017, pp. 568-571, doi: 10.1126/science.1194975
11. Smith R.J., King P.J., Lotya M. [et al.] Large-Scale Exfoliation of Inorganic Layered Compounds in Aqueous Surfactant Solutions, *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, no. 34, pp. 3944-3948, doi: 10.1002/adma.201102584
12. Tuan Sang Tran, Seung Jun Park, Sung Sic Yoo, Tae-Rin Leeb, Tae Young Kim High Shear-Induced Exfoliation of Graphite Into High Quality Graphene by Taylor-Couette Flow, *RSC Advances*, 2016, vol. 6, pp. 12003-12008, doi: 10.1039/c5ra22273g
13. Pershin V.F., Al'-Shiblavi K.A.Kh., Al'-Mashkhadani A.M.R., Artemov V.N., Vorob'yev A.M., Kiselev A.A., Melekhin D.D., Memetov N.R., Osipov A.A., Pas'ko A.A., Tkachev A.G. *Sposob polucheniya grafenosoderzhashchikh suspenziy i ustroystvo dlya yego realizatsii* [Method for preparing graphene-containing suspensions and device for its implementation], Russian Federation, 2020, Pat. 2720684. (In Russ.)
14. Pershin V.F., Al'-Dzhakhar R.A., Mansur V., Baranov A.A., Vorob'yev A.M., Melekhin D.D., Memetov N.R., Osipov A.A., Pas'ko A.A., Tkachev A.G. *Sposob polucheniya grafenosoderzhashchikh suspenziy eksfoliatsiyey grafita i ustroystvo dlya yego realizatsii* [Method of obtaining graphene-containing suspensions by exfoliation of graphite and a device for its implementation], Russian Federation, 2020, Pat. 2737925. (In Russ.)
15. Alhilo Z., Mansour W., Pershin V., Pasko A. Materials Science, Engineering and Energy: Problems and Prospects of Development (MSEE 2020), Proceedings of the II International Scientific and Practical Conference, 20-21 November, 2020, Barnaul, IOP Publishing Ltd, 2021, vol. 1100, p. 012027, doi: 10.1088/1757-899X/1100/1/012027
16. Pershin V.F., Baryshnikova S.V. *Sposob nepreryvnogo dozirovaniya sypuchikh materialov* [The method of continuous dosing of bulk materials], Russian Federation, 1999, Pat. 2138783. (In Russ.)
17. Pershin V.F., Alsayyad T.Kh.K., Tkachev A.G., Baranov A.A., Osipov A.A. *Sposob nepreryvnogo vesovogo dozirovaniya sypuchego materiala i ustroystvo dlya yego osushchestvleniya* [Method for continuous weight dosing of bulk material and device for its implementation], Russian Federation, 2019, Pat. 2691786. (In Russ.)
18. Pershin V.F., Zhmagaliyeva G.B., Memetov N.R., Pas'ko A.A., Tkachev A.G. *Sterzhnevaya barabannaya mel'nitsa* [Rod drum mill], Russian Federation, 2018, Pat. 2670495. (In Russ.)
19. Al'-Dzharakh R.A., Pershin V.F., Osipov A.A. [Production of graphene-containing suspensions by liquid-phase graphite shear exfoliation], *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2021, vol. 27, no. 3, pp. 476-485, doi: 10.17277/vestnik.2021.03.pp.476-485 (In Russ., abstract in Eng.)
20. <https://www.bbc.com/news/science-environment-46455844> (accessed 10 March 2020).
21. Pershin V., Mashhadani A., Melekhin D., Osipov A. Improving Functional and Environmental Performance of Portland Cement-Based Materials by Graphene Nanostructures, *MATEC Web of Conferences*, 2020, vol. 315, p. 06006, <https://doi.org/10.1051/mateconf/202031506006>
22. *GOST 12730.5-2018 Betony. Metody opredeleniya vodonepronitsayemosti* [GOST 12730.5-2018 Concrete. Methods for determining water resistance], Moscow: Standartinform, 2019, 19 p. (In Russ.)
23. Kumar K.N., Vijayan D.S., Divahar R., Abirami R., Nivetha C. An Experimental Investigation on Light-Weight Concrete Blocks using Vermiculite, *Materials Today: Proceedings*, 2019, vol. 22, part 3, pp. 987-991, doi: 10.1016/j.matpr.2019.11.237

Herstellung von Graphen enthaltenden Suspensionen und Konzentraten durch Kaskadenpeeling von Graphit

Zusammenfassung: Es sind verschiedene Technologien und Anlagen zur Herstellung Graphen enthaltenden Suspensionen durch Graphit-Peeling in Flüssigphasen betrachtet. Die perspektivische Verwendung von Flüssigphasen-Graphit-Scher-Peelings im Dauerbetrieb ist gezeigt. Unter Berücksichtigung der analysierten Mängel der vorhandenen Technologien sind die Technologie zur Herstellung Graphen enthaltender Suspensionen und Konzentrate durch Kaskadenpeeling von Graphit und eine Vorrichtung zu deren Umsetzung vorgestellt. Vorgeschlagen sind ein neues Verfahren zur zweistufigen Dosierung von Graphitpulver; die Konstruktion der Stabtrommelmühle zur mechanischen Aktivierung von Graphit; die rotierende Vorrichtung mit beweglichen Verbundschaukeln, die die Erhöhung der Tangentialkräfte bewirken, die auf die Graphitpartikel während des Peeling-Prozesses einwirken. Die Kinetik des Peeling-Prozesses ist untersucht. Experimentelle Untersuchungen zur Modifizierung von Beton mit Graphen sind durchgeführt und eine Steigerung der Druckfestigkeit von mindestens 33 % ist nachgewiesen.

Production des suspensions contenant du graphène et des concentrés d'exfoliation en cascade de graphite

Résumé: Sont examinées diverses technologies et équipements de production des suspensions contenant du graphite par l'exfoliation en phase liquide de graphite. Est montrée la perspective de l'utilisation de l'exfoliation par cisaillement en phase liquide du graphite en mode continu. Compte tenu des défauts analysés est présentée la technologie de la production des suspensions et des concentrés de graphène par exfoliation en cascade de graphite et de dispositifs pour sa mise en œuvre. Est proposée une nouvelle méthode de dosage en deux étapes de la poudre de graphite, la conception d'un moulin à tambour à tige pour l'activation mécanique du graphite, un appareil rotatif avec des lames mobiles composées assurant une augmentation des forces tangentielles agissant sur les particules de graphite dans le processus d'exfoliation. Est étudiée la cinétique du processus d'exfoliation. Sont effectuées des études expérimentales sur la modification du béton avec du graphène; est prouvée l'augmentation de la résistance à la compression d'au moins 33 %.

Авторы: *Аль-Джарах Руаа Амер* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Аль-Маишадани Али Мохаммед Рашид* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Мансур Васем* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов»; *Альдавуд Саиф Сухаил Юсуф* – аспирант кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия; *Осинов Алексей Александрович* – кандидат технических наук, доцент, начальник цеха полифункциональных углеродных наноматериалов и суперконцентратов на их основе, АО «ЗАВКОМ», Тамбов, Россия; *Першин Владимир Федорович* – доктор технических наук, профессор кафедры «Техника и технологии производства нанопроductов», ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов, Россия.